

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° d publication : 2 692 276  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

(21) N° d' nregistrement national : 92 07124

(51) Int Cl<sup>5</sup> : C 09 J 5/02, C 08 J 7/04, A 43 B 9/12

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 12.06.92.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : BOSTIK (SA), société anonyme —  
FR.

(72) Inventeur(s) : Ulrich Bernard et Gilardy Paul.

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 17.12.93 Bulletin 93/50.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : Se reporter à la fin du  
présent fascicule.

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : Dubost Thierry.

(54) Procédé de préparation de surface en vue du collage d'articles en polyoléfine, articles ainsi obtenus et appli-  
cation à l'industrie de la chaussure.

(57) L'invention concerne un procédé de préparation de  
surfaces en polyoléfine consistant à enduire ladite surface  
au moyen d'une solution de polymère chloré dans un sol-  
vant organique contenant un titanate organique.

Application à l'assemblage avec des matériaux tels que  
caoutchoucs synthétiques et élastomères, notamment  
dans la fabrication de chaussure.

FR 2 692 276 - A1



PROCEDE DE PREPARATION DE SURFACE EN VUE DU COLLAGE D'ARTICLES EN POLYOLEFINE, ARTICLES AINSI OBTENUS ET APPLICATION A L'INDUSTRIE DE LA CHAUSSURE.

5 La présente invention se rapporte à la préparation de surface d'articles en polyoléfines en vue de leur collage, aux articles ainsi obtenus et à l'application de ce procédé notamment dans l'industrie de la chaussure.

10 La présente invention sera expliquée dans le contexte de l'industrie de la chaussure, et plus particulièrement celui de la chaussure de sport, bien qu'il soit évident qu'elle peut être appliquée de manière semblable dans d'autres industries où le besoin se fait sentir de coller un article en polyoléfine à un article en caoutchouc ou élastomère.

15 Une chaussure de sport, telle que celles utilisées pour la pratique du jogging, du basket-ball et du training, comporte généralement au moins trois couches de matériaux différents qui doivent être assemblés généralement par collage. La semelle (première couche) généralement constituée en élastomère ou caoutchouc synthétique est assemblée au moyen d'une colle de type polyuréthane à une seconde couche intercalaire, laquelle est elle-même assemblée à la tige (troisième couche) constituée  
20 soit en cuir dans les chaussures de bonne qualité soit en matières synthétiques dans les chaussures à bon marché. La couche intercalaire est généralement constituée d'une polyoléfine choisie parmi le polyéthylène, le polyéthylène réticulé, les copolymères éthylène-acétate de vinyle comportant jusqu'à 40 % environ en poids d'acétate, les copolymères  
25 acétate de vinyle réticulé et les copolymères éthylène-acrylate d'alkyle.

Le collage direct, au moyen d'une colle de type polyuréthane ou polychloroprène, de la couche intercalaire ainsi décrite sur la semelle en élastomère, sans préparation de surface préalable de l'une ou l'autre des deux couches, ne donne généralement pas un résultat très durable, c'est-à-  
30 dire qu'après un certain nombre de flexions de la semelle, notamment en utilisation intensive de la chaussure, se produit une amorce de décollement, puis un décollement des deux couches rendant la chaussure rapidement inutilisable. Ceci est donc le problème auquel la présente invention entend apporter remède.

35 Pour résoudre le problème technique ainsi défini, la présente invention propose tout d'abord un procédé de préparation de surfaces en

- 2 -

polyoléfine consistant à enduire ladite surface au moyen d'une solution de polymère chloré dans un solvant organique contenant un titanate organique.

5 Parmi les polymères chlorés utilisables dans le procédé selon l'invention on peut citer notamment le caoutchouc naturel chloré, le polyéthylène chlorosulfoné, le polychloroprène, le polyéthylène chloré, le polypropylène chloré, les copolymères éthylène-acétate de vinyle chlorés, ainsi que les mélanges de l'un des polymères cités avec un copolymère éthylène-acétate de vinyle. Dans le cas de ces derniers mélanges, il est  
10 préférable que le polymère chloré représente au moins 30 % en poids du mélange.

15 Parmi les solvants organiques utilisables dans le procédé selon l'invention on peut citer tout composé organique non réactif vis-à-vis du polymère chloré et dans lequel celui-ci est soluble. Les familles de solvants utilisables comprennent notamment les hydrocarbures aromatiques tels que le benzène, le toluène, certains hydrocarbures aliphatiques ou cycloaliphatiques ayant au moins 6 atomes de carbone, ainsi que des éthers, cétones, etc. La proportion de polymère chloré utilisable dans le procédé selon l'invention dépend naturellement de la nature du polymère  
20 choisi et de sa solubilité dans le solvant choisi. Toutefois elle est généralement comprise, pour une bonne efficacité du procédé, entre 0,5 et 10 % environ en poids de la solution.

25 Parmi les titanates utilisables dans le procédé selon l'invention on peut citer notamment les titanates d'alkyle et de cycloalkyle dont le groupe alkyle ou cycloalkyle possède de 1 à 8 atomes de carbone, par exemple les titanates d'éthyle, d'isopropyle, de n-butyle, d'isobutyle et de tertibutyle. La proportion de titanate organique utilisable dans le procédé selon l'invention est généralement comprise, pour la bonne efficacité du procédé, entre 0,3 et 3 % environ en poids de la solution.

30 Les surfaces en polyoléfine que l'on peut traiter efficacement par le procédé selon l'invention sont notamment des surfaces en polyéthylène, en polyéthylène réticulé, en copolymère éthylène-acétate de vinyle, en copolymère éthylène-acrylate d'alkyle et en copolymère éthylène-acétate de vinyle réticulé.

35 La quantité de solution de polymère chloré contenant un titanate organique que l'on doit utiliser pour la préparation de surfaces en

polyoléfine dépend naturellement de la nature de cette polyoléfine d'une part et de la concentration du polymère chloré et du titanate organique dans la solution d'autre part. Elle est généralement comprise, pour la bonne efficacité du procédé selon l'invention, entre 5 et 100 grammes environ par mètre carré de surface à traiter.

Pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, l'enduction de la solution de polymère chloré sur la surface à traiter peut être effectuée par tout moyen approprié, choisi en fonction de l'état de la surface à traiter (plan ou non, rugueux ou non) et en fonction du processus industriel dans lequel cette opération de préparation devra être intégrée. A titre d'exemples de moyens d'enduction on peut citer : pinceau, machine à rouleau, pulvérisation pneumatique, machine à rideau, sérigraphie.

Selon un mode de réalisation particulier de la présente invention, la surface de polyoléfine déjà traitée par enduction au moyen de la solution de polymère chloré contenant le titanate organique est ensuite soumise au rayonnement d'une source d'énergie tel que l'irradiation par une source de rayonnement ultraviolet de longueur d'onde comprise entre 220 et 380 nm environ, ou encore par utilisation d'un canon à électrons ou bien par effluage par plasma ou encore par effet Corona.

Les surfaces en polyoléfine enduites conformément au procédé selon l'invention sont aptes à être collées au moyen de colles de type polyuréthane ou polychloroprène et, de ce fait, à être assemblées avec d'autres matériaux pouvant eux-mêmes être collés avec ces mêmes colles, tels que les caoutchoucs synthétiques et les élastomères.

Un second objet de la présente invention consiste donc en des articles obtenus par assemblage d'un premier matériau à un second matériau constitué en polyoléfine, caractérisés en ce que la surface du second matériau a été préparée, préalablement à l'assemblage, conformément au procédé décrit précédemment. De tels articles trouvent notamment une utilisation de choix dans l'industrie de la chaussure de sport, le premier matériau étant alors une semelle en élastomère ou caoutchouc synthétique tandis que le second matériau constitue une couche destinée à être intercalée entre la semelle et la tige de la chaussure.

- 4 -

La présente invention est illustrée par l'exemple non limitatif suivant :

**EXEMPLE**

On dissoud dans 96,5 g de toluène :

- 5        - 0,94 g de titanate d'isopropyle,  
         - 1,28 g de copolymère-acétate de vinyle commercialisé par la  
             société DUPONT DE NEMOURS sous la référence EL VAX 260, et  
         - 1,28 g de polyisoprène chloré commercialisé par la société ICI  
             sous la référence ALLOPRENE XL 20.

- 10        La solution ainsi obtenue est utilisée pour enduire la surface d'une  
couche intercalaire de chaussure constituée en polyoléfine, à raison de  
40 g/m<sup>2</sup>. La couche intercalaire ainsi enduite est alors assemblée à une  
semelle en élastomère au moyen d'une colle polyuréthane. Les essais en  
flexion de l'assemblage ainsi obtenu montre une excellente durabilité du  
15 collage par rapport à la même couche intercalaire non enduite.

**REVENDEICATIONS**

- 1 Procédé de preparation de surfaces en polyoléfine consistant à  
enduire ladite surface au moyen d'une solution de polymère chloré dans  
5 un solvant organique contenant un titanate organique.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère  
chlore est choisi parmi le caoutchouc naturel chloré, le polyéthylène  
chlorosulfoné, le polychloroprène, le polyéthylène chloré, le polypropylène  
10 chloré, les copolymères éthylène-acétate de vinyle chlorés, ainsi que les  
mélanges de l'un de ces polymères avec un copolymère éthylène-acétate  
de vinyle.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le polymère  
chloré représente au moins 30 % en poids du mélange avec un copolymère  
éthylène-acétate de vinyle.
- 15 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le  
solvant organique est choisi parmi les hydrocarbures aromatiques, les  
hydrocarbures aliphatiques ou cycloaliphatiques ayant au moins 6 atomes  
de carbone, les éthers et les cétones.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la  
20 proportion de polymère chloré est comprise entre 0,5 et 10 % en poids de  
la solution.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le  
titanate organique est choisi parmi les titanates d'alkyle et de cycloalkyle  
dont le groupe alkyle ou cycloalkyle possède de 1 à 8 atomes de carbone.
- 25 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la  
proportion de titanate organique est comprise entre 0,3 et 3 % en poids de  
la solution.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la  
surface à préparer est choisie parmi les surfaces en polyéthylène, en  
30 polyéthylène réticulé, en copolymère éthylène-acétate de vinyle, en  
copolymère éthylène-acrylate d'alkyle et en copolymère éthylène-acétate  
de vinyle réticulé.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la  
quantité de solution de polymère chloré à utiliser est comprise entre 5 et  
35 100 grammes par mètre carre de surface.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la surface de polyoléfine déjà traitée par enduction au moyen de la solution de polymère chloré contenant le titanate oragnique est ensuite soumise au rayonnement d'une source d'énergie.
- 5 11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le rayonnement utilisé est choisi parmi l'irradiation par une source de rayonnement ultraviolet de longueur d'onde comprise entre 220 et 380 nm, le canon à électrons ou l'effluvage par plasma ou par effet Corona.
- 10 12. Articles obtenus par assemblage d'un premier matériau à un second matériau constitué en polyoléfine, caractérisés en ce que la surface du second matériau a été préparée, préalablement à l'assemblage, conformément au procédé selon l'une des revendications 1 à 11.
- 15 13. Utilisation d'articles selon la revendication 12 dans l'industrie de la chaussure de sport, le premier matériau étant alors une semelle en élastomère ou caoutchouc synthétique tandis que le second matériau constitue une couche destinée à être intercalée entre la semelle et la tige de la chaussure.

INSTITUT NATIONAL

de la

PROPRIETE INDUSTRIELLE

## RAPPORT DE RECHERCHE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la rechercheN° d'enregistrement  
national

FR 9207124

FA 474511

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	DE-A-3 601 518 (TOAGOSEI CHEMICAL INDUSTRIAL CO. LTD)	1-2, 4-9, 12-13
Y	* revendications 1,2,4,6-10,14,28 * * page 11, ligne 13 - page 11, ligne 28; exemples 2,4-7 *	12-13
Y	GB-A-1 533 652 (THE SHOE AND ALLIED TRADES RESEARCH ASSOCIATION) * revendications 1,3-7 *	12-13
X	DATABASE WPIL Section Ch, Week 9004, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A04, AN 90-026292 & JP-A-1 304 164 (CHOGOKU TORYO)	1-8
Y		1-8, 10-11
Y	GB-A-2 050 200 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) * revendications 1,2,4 * * page 2, ligne 23 - page 2, ligne 31 *	1-8, 10-11
A	GB-A-1 264 853 (MONSANTO CHEMICALS LIMITED)	
Date d'achèvement de la recherche 24 FEVRIER 1993		Examinateur HALLEMEESCH A.D
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b> <b>X</b> : particulièrement pertinent à lui seul <b>Y</b> : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie <b>A</b> : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général <b>O</b> : divulgation non-écrite <b>P</b> : document intercalaire <b>T</b> : théorie ou principe à la base de l'invention <b>E</b> : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. <b>D</b> : cité dans la demande <b>L</b> : cité pour d'autres raisons <b>&amp;</b> : membre de la même famille, document correspondant		

EPO FORM 1503 (01.82 (F015))